

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-314164

(43)Date of publication of application : 19.12.1989

(51)Int.Cl.

B32B 25/08  
B29D 30/06  
B32B 7/02  
B32B 7/02  
B32B 27/28  
B32B 27/30  
B60C 5/14  
// B29K 21:00

(21)Application number : 01-090525

(22)Date of filing : 10.04.1989

(71)Applicant : HERCULES INC

(72)Inventor : LIN KUANG F  
KLOSIEWICZ DANIEL W

(30)Priority

Priority number : 88 180925    Priority date : 11.04.1988    Priority country : US

### (54) AIR BARRIER STRUCTURE FOR PNEUMATIC ARTICLE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide flexibility and stretchability and to obtain air barrier characteristics by laminating an air barrier film between two elastic surface layers to bond the same to both layers and constituting the same of a non-elastic polymer having specific air permeability at specific temp.

**CONSTITUTION:** An air barrier film is laminated between two vulcanizable elastic surface layers to be bonded to both layers to form a non-elastic polymer layer having air permeability (P) of  $0.05 \times 10^{-10}$  cc-cm/cm<sup>2</sup>-chHg-sec [0.05 Barr or 16.6 cc-mil/10 in<sup>2</sup> per atmosphere/day] or less at 23° C. When a thin non-elastic polymer layer film barrier substance is incorporated in the laminate having a rubber surface layer, an air barrier structure increased in bulk and stiffness is obtained in food packing or the like and, therefore, an air barrier structure becomes easy to handle without generating wrinkles or other damage. Next, the thin film barrier substance is protected by the rubber surface layer. Further, the thermal decomposition of a thermoplastic substance is minimized. Finally, the defect brought about by the elastic difference between the elastic substance and the non-elastic film is eliminated.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-314164

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月19日

B 32 B 25/08  
B 29 D 30/06  
B 32 B 7/02

1 0 1

8517-4F  
6949-4F  
6804-4F  
6804-4F※

審査請求 未請求 請求項の数 17 (全9頁)

⑭ 発明の名称 空気入り物品用気体遮断構造物

⑰ 特 願 平1-90525

⑱ 出 願 平1(1989)4月10日

優先権主張 ⑲1988年4月11日⑳米国(US)㉑180925

⑳ 発 明 者 クアン・フアーン・リン アメリカ合衆国デラウェア州19807, ウイルミントン市  
ウツドデール, フォックス・ヒル・レーン 20

㉒ 発 明 者 ダニエル・ウィリアム・クロジーウイクズ アメリカ合衆国デラウェア州19711, ニューアーク, シェ  
ルドン・ドライブ 213, ドラモンド・ヒル・アパートメ  
ンツ

㉓ 出 願 人 ハーキュルス・インコーポレーテッド アメリカ合衆国デラウェア州19894, ウイルミントン市  
ハーキュルス・プラザ(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名  
最終頁に続く

明 細 書

1. (発明の名称)

空気入り物品用気体遮断構造物

2. (特許請求の範囲)

1. 気体透過度の低い気体遮断フィルムを含む、空気入り物品用の気体遮断構造物であって、このとき前記気体遮断フィルムが2つの弾性表面層の間に積層されて結合されていて、23℃において $0.05 \times 10^{-10}$  cc-cm/cm<sup>2</sup>-cmHg-sec以下の空気透過度を有する非弾性重合体層であることを特徴とする前記気体遮断構造物。

2. 前記表面層の物質中にフェノール樹脂が配合されていることをさらに特徴とする、請求項1記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

3. 前記気体遮断フィルムと前記弾性表面層のそれぞれの層との間につなぎ層が積層されて結合されていることをさらに特徴とする、請求項1記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

4. 前記の気体遮断フィルムが塩化ビニリデン(VDC)の共重合体であることをさらに特徴とす

る、請求項1又は2記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

5. 前記の気体遮断フィルムがVDC構造単位を60～95%含有していることをさらに特徴とする、請求項4記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

6. エチルアクリレートもしくは他のアクリレート又はメタクリレートとエチレンから得られる樹脂及びスチレン-イソブレン熱可塑性エラストマーもしくはスチレン-ブタジエン熱可塑性エラストマー又はその水素化物のブレンドからなるつなぎ層が、前記気体遮断フィルムと前記弾性表面層のそれぞれの層との間に積層されて結合されていることをさらに特徴とする、請求項4又は5に記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

7. 前記気体遮断フィルムがエチレンとビニルアルコールとの共重合体(EVOH)であることをさらに特徴とする、請求項1又は2に記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

8. 前記気体遮断フィルムが50モル%以下のエチレンを含み、EVOHの90%以上がエチレン-酢

酸ビニル共重合体のケン化生成物であることをさらに特徴とする、請求項7記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

9. 前記のEVOHが、共重合体の重量を基準として2~10%のグリコール又はポリヒドロキシ化合物を加工助剤として含有することをさらに特徴とする、請求項4又は5に記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

10. スチレン-イソブレン熱可塑性エラストマーもしくはスチレン-ブタジエン熱可塑性エラストマー又はこのいずれかの水素化物と無水マレイン酸-グラフト化ポリプロピレンとのブレンドからなるつなぎ層が、前記気体遮断フィルムと前記弾性表面層のそれぞれの層との間に積層されて結合されていることをさらに特徴とする、請求項7、8、又は9に記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

11. 前記弾性表面層が熱可塑性エラストマー又は熱可塑性エラストマーと他の合成エラストマーもしくは天然エラストマーとのブレンドから構

用気体遮断構造物。

16. 熱可塑性重合体フィルム及び弾性表面層に使用される物質のシートを、それぞれ所望の厚さに押出又は圧延することによって作製し、前記弾性表面層と前記フィルムと一緒に積層して三層積層シートとすることを特徴とする、請求項1~15のいずれかに記載の気体遮断構造物の製造方法。

17. 前記熱可塑性重合体フィルムの弾性限界を越えて前記積層シートを伸張し、その初期寸法にまでゆるめ、次いでこれをチューブなしの空気入り車両用タイヤに組み込み、そして前記タイヤと共にこのシートを加硫することをさらに特徴とする、請求項16記載の気体遮断構造物の製造方法。

### 3. (発明の詳細な説明)

#### (産業上の利用分野)

本発明は、例えばチューブなしの空気入りタイヤ用インナーライナーのような、空気入り物品用気体遮断構造物に関する。

#### (従来の技術)

殆どの空気入り物品(例えば、小型飛行船、車

成されていることをさらに特徴とする、請求項1~10のいずれかに記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

12. 前記弾性表面層がスチレンブロック共重合体熱可塑性エラストマーを含むことをさらに特徴とする、請求項11記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

13. 積層構造物が伸び率100%までいかなる方向に引張延伸を受けても、積層構造物における隣接層間の結合により離層が防止されることをさらに特徴とする、請求項1~12のいずれかに記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

14. 前記弾性表面層中に加硫剤が組み込まれることをさらに特徴とする、請求項1~13のいずれかに記載の空気入り物品用気体遮断構造物。

15. 空気入り物品用気体遮断構造物が、弾性表面層のうちの1つがタイヤのもう1つの弾性層に結合されている加硫したチューブなしの空気入り車両用タイヤのインナーライナーであることをさらに特徴とする、請求項14記載の空気入り物品

用や航空機用のタイヤなど)においては、重量が重要なポイントである。このような物品に使用されている従来の気体遮断構造物は、ブチルゴムやハロブチルゴム(通常はクロロブチルゴム)をベースとしたものである。満足のいく空気圧保持を得るためには、ハロブチルゴムベースの気体遮断物(例えば、乗用車や軽トラック用のタイヤインナーライナー)の厚さは、約1.5mm(60ミル)程度なければならない。このようなライナーは、65℃において1日大気当たり約230cc/m<sup>2</sup>の空気透過量を有する。良好な品質の38cm(15in)乗用車用タイヤの場合、ライナーの重量は約1.13kg(2.5lbs)であり、これはタイヤのトータル重量の約10%にも相当する。

空気入りタイヤは通常、強化ゴムをいくつかの層にして成形・硬化させて強固に積層することによって作製され、このときインナーライナー(ライナー又はライナープライとも呼ばれる)は最も内側の層となり、他の層に使用されているゴムより空気透過度が低い。

車両の場合、タイヤの燃費経済性は主としてその転がり抵抗によって決まる。車両が走行しているとき、タイヤの構成成分は全て高い振動数で屈曲している。ヒステリシスによってタイヤ中で発生した熱により相当量のエネルギーが失われ、このエネルギー量はタイヤ構成成分の性質と量によって定まる。従って、エネルギー損失の量を減らし、これにより燃費経済性とタイヤの性能を向上させるためには、構成成分の機能上の性能を維持しつつ構成成分を減量することが極めて望ましい。

タイヤの転がり抵抗は、タイヤ圧によっても影響を受ける。タイヤの圧力を増大させると、転がり抵抗が減少する。しかしながら、ハロブチルゴムのインナーライナーの場合、こうした高いタイヤ圧は、ライナーをより厚くかつより重くすることによってのみ保持することができる。ライナーが厚くなって重量が増すと、ヒステリシス損失が増大し、より高い空気圧にすることから得られる利得が相殺されてしまう、なぜなら燃費経済性の向上はインナーライナーの空気遮断特性を改良す

ることによって達成されるからである。

ブチルゴムやハロブチルゴムはエラストマーの中では最高の空気遮断特性を有するが、エラストマーとは考えられていない他の物質はこれよりはるかに優れた空気遮断特性を有する。例えば、塩化ビニリデンベースの重合体(PVDC)やエチレンービニルアルコール共重合体(EVOH)のような熱可塑性重合体から作製されているフィルムの空気透過度は、同じ厚さの典型的なブチルゴムの空気透過度のわずか数%である。これらの空気遮断物質は、空気透過度が低いことをよとする食品包装のような用途においてよく知られているけれども、車両用タイヤ又は類似の機能と生産要件を有する他の物品の製造においてはうまく使用されているとは言いがたい。

タイヤ構造物にこうした公知の遮断物質を使用することはいくつかの理由で実際的ではないと思われる。フィルムが薄いので、しわや他の傷をつけずに取り扱うことは困難であり、また好ましい遮断物質は熱可塑性樹脂であるため、これらはタ

イヤ硬化温度(120~200℃)にて溶融又は分解すると思われる。さらに、車両の通常使用において、メーカーの伸び-破断規格によって明示されている弾性限界を越えると、このような非弾性フィルムが変形を起こすことがある。

本発明による空気入り物品用の気体遮断構造物は気体透過度の低い気体遮断フィルムを含み、前記気体遮断フィルムが2つの加硫可能な弾性表面層の間に積層されて結合されていて、23℃にて $0.05 \times 10^{-10}$  cc-cm/cm<sup>2</sup>-cmHg-sec (1日大気当たり0.05バーレル(Barrer)又は16.6cc-mil/100in<sup>2</sup>)以下の空気透過度(P)を有する非弾性重合体層であることを特徴とする。

本発明による気体遮断構造物は、従来のブチルゴム又はハロブチルゴムのインナーライナー物質と比べて、かなり高いレベルの気体圧の保持と単位面積当たりの相当な重量減少とを併せ持たせた構造物である。ブチルゴムやハロブチルゴム(現時点での市販タイヤインナーライナー用の標準的物質のうちの最良の物質)の空気透過度は約0.5

$\times 10^{-10}$  cc-cm/cm<sup>2</sup>-cmHg-secであり、従って本発明の気体遮断構造物における厚さ1マイクロメートル(1ミル)の非弾性重合体遮断層物質の層は、空気透過度に関してブチルゴムの厚さが10マイクロメートル以上の場合に相当する。

ゴム表面層を有する積層体中に薄手の非弾性重合体層フィルム遮断物質を組み込むと、食品包装のような用途においてよく知られている遮断物質の欠点がいくつかの点で解消される。先ず第1に、非弾性フィルム遮断物質の層に比べて、嵩及び厚の増大した気体遮断構造物が得られ、従ってしわや他の傷を生じることなく取り扱い易くなる。

第2に、このゴム表面層により、硬化温度で軟化もしくは溶融してしまうことさえある熱可塑性物質である薄手フィルム遮断物質が保護される。ゴム表面層に結合していることによって、硬化温度条件下においても熱可塑性物質の寸法上の一体性が保持され、従って流動しようとする傾向が抑えられ、またより低い温度において寸法変化を起こすことなく再び固化させることができる。

第3に、ゴム表面層によって熱可塑性物質は高い硬化温度から隔離され易くなり、従って熱可塑性物質の熱分解が最小限に抑えられ、PVDCポリマーの場合には特に大きな利点となる。EVOH遮断層の場合には、EVOHポリマーが影響を受け易い湿気からゴム層が遮断層を保護する。

最後に、ゴム表面層に結合していることにより、弾性物質と非弾性フィルムとの間の弾性差によって引き起こされる欠点が解消される。よく知られているように、ゴムは高弾性の物質であり、その弾性限界を越えずに数百パーセントも伸張することができる。ゴムがタイヤに使用されるのはこのためである。なぜならこうした特性により、タイヤは日常的な使用においてこむるかなり粗雑な取り扱いに耐えることができるようになるからである。これとは対照的に、非弾性遮断フィルムは比較的低い弾性限界を有する。車両に対する通常の使用又は膨張によって、フィルムはその弾性限界を越えて変形をこむることがある。フィルムがゴム層の間に結合されていると、この遮断層の

正規の弾性限界を越えて、遮断層をゴム表面層と共に伸張することができる。この場合、積層体がその最初の寸法に戻ると、遮断物質が正弦曲線状の折り畳まれた状態となり、このときゴム層の内表面が遮断物質の折り畳みに追従し、従ってインナーライナー構造物の一体性が保持される。ゴム層間に挟まれていることによって、気体遮断フィルムも摩耗や破損から保護される。

高い気体遮断性を有する薄いゴム状物質が必要とされるような非タイヤ用途に対しては、本気体遮断構造物は、膨張及び使用上の要件を満足するだけの十分なフレキシビリティと伸長性を有し、また加硫に必要な条件に耐えることができる。

車両用タイヤのインナーライナーとしての使用に対しては、本発明の構造物は、チューブなしの空気入りタイヤ使用上の要件を満足するだけの十分なフレキシビリティと伸長性を有し、また外側弾性表面層を隣接層に使用されている他のゴムに確実に結合させることも含めて、本発明の構造物はタイヤの製造や加硫に必要な条件に耐えること

ができる。

気体遮断物質は、特定の空気透過度限界(23℃において $0.05 \times 10^{-1} \text{ cc-cm/cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ (1日大気当たり16.6cc-mil/100in<sup>2</sup>)以下)を有する限り、広範囲の非弾性物質から選択することができる。

上記の要件を満たす薄手フィルム遮断物質の例としては次のようなものがある。

物質の種類	23℃における遮断物質の気体透過度				空気 (計算値)
	融点及び軟化点(℃)	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
EVAL EP-F EVOH	-181 <sup>(a)</sup>	$6.02 \times 10^{-5}$	$6.02 \times 10^{-4}$	$1.93 \times 10^{-4}$	$1.81 \times 10^{-1}$
" EP-B "	-175	$1.81 \times 10^{-4}$	$2.41 \times 10^{-3}$	$4.04 \times 10^{-3}$	$5.42 \times 10^{-3}$
" EP-E "	-164	$5.43 \times 10^{-4}$	$4.82 \times 10^{-3}$	$1.29 \times 10^{-2}$	$1.51 \times 10^{-4}$
Saran 5253 PVDC	-165 <sup>(a)</sup>	$9.04 \times 10^{-4}$	$7.23 \times 10^{-3}$	$1.99 \times 10^{-2}$	$2.41 \times 10^{-4}$
Barex 210ニトリル	-170 <sup>(a,b,c)</sup>	$4.82 \times 10^{-3}$	$5.42 \times 10^{-2}$	$6.53 \times 10^{-2}$	$7.47 \times 10^{-3}$
ナイロン6 <sup>(a)</sup>	-216	$1.57 \times 10^{-2}$	$1.20 \times 10^{-2}$	$2.83 \times 10^{-2}$	
非晶質ナイロン	-200 <sup>(c)</sup>				
PET ポリエステル	-258 <sup>(a)</sup>	$3.01 \times 10^{-3}$			
比較用として:					
天然ゴム <sup>(a)</sup>		23.2	8.05	131.1	31.2
ブチルゴム <sup>(a)</sup>		1.30	0.33	5.16	11.1
ポリエポキシビロリン <sup>(a)</sup>		0.31	0.047	3.41	0.32
延伸PP <sup>(a)</sup>		0.98			1.74
					0.1

(a) テクニカル・プレティン No.110, "Eval樹脂の気体遮断特性" p.2, 第1巻, クラレ Co., 東京; から引用したデータ。  
 (b) "パッケージング・エンサイクロペディア&イヤーブック1985", pp.64F-65, カーネルズ・パブリッシング Co., コロラド州デンバー; から引用したデータ。  
 (c) テクニカル・プレティン E-73974, "Selar PA 3426 遮断用樹脂" テュボン Co., デラウェア州ウィルミントン; から引用したデータ。  
 (d) モダン・アラスタックス・エンサイクロペディア。  
 (e) "ラバー・ハンドブック" p.284, 第6巻, R.T.バンダービルト Co., コネチカット州ノルウォーク; から引用したデータ。

気体遮断物質として本発明に適用可能な塩化ビニリデンベースの重合体は、塩化ビニリデン(VDC)と1種以上のモノマーからなる共重合体である。モノマーとしては塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリレート、メタクリレート、及びアクリル酸などがあるが、これらに限定されることはない。ダウ・ケミカル・カンパニー(ミシガン州ミッドランド)から“サラン(Saran)”の商標で販売されているものも含めて、これらの気体遮断物質のいくつかを上表に記載した。最良の遮断特性はVDCの含量をより高くしたときに得られるが、一方フレキシビリティは通常はポリマー中におけるVDCの含量を低くすると良くなる。好ましい重合体は、VDCを60~95%含有する重合体である。

気体遮断物質として有用なエチレン-ビニルアルコール共重合体は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物である。より優れた遮断特性はビニルアルコールの含量が高い場合、すなわちエチレン含量が少なく、かつ共重合体中の酢酸ビニル構造部分が高度にケン化されたときに得られる。

体である場合、例えばグリコール又はポリヒドロキシ化合物のような加工助剤を、共重合体の重量を基準として2~10%組み込むのが有用である。

積層体のゴム表面層に使用する物質は、適切に配合作製された熱可塑性エラストマーも含めて、従来のいかなるエラストマーでもよい。異なる組成のゴム層を遮断層の両面に施すこともでき、むしろこうした方が望ましいことさえある。この理由としては、経済性、有効性、製造し易さ、又は他の機能要件に対する適合性などが挙げられる。タイヤインナーライナーの場合、外側ゴム表面層の組成は、遮断層だけでなくカーカスのインナーライナーに対しても強力な接着力を与えるよう選定しなければならない。

ゴム表面層には熱可塑性エラストマー(TPE)を使用することができる。TPEは、SBR又はブチルゴムや天然ゴムのような従来のエラストマーより薄手フィルムのように押し出し易い。しかしながら、従来のエラストマーの方がカレンダーによる圧延が容易である。タイヤインナーライナーの場合、

これらの物質のいくつかが上表に挙げてあり、“EVAL”の商標でクラレ Co., Ltd. から販売されている。好ましい重合体は、50モル%以下のエチレンを含み、かつ90%以上ケン化されているような重合体である。

エチレン-ビニルアルコール共重合体及び塩化ビニリデンベースの重合体は、熱可塑性の皮膜形成重合体である。どちらも、適度に低い加工温度にて押出成形しやすい物質である。積層体のゴム表面層に使用する物質をカレンダーで圧延して所望の厚さにし、そして熱可塑性重合体フィルムの両面にこれを積層して三層積層シートにするのが好ましい。またこれとは別に、従来の同時押出法(3つの押出オリフィスを有する単一ダイを通して三層全てを同時に押し出す)によっても、遮断物質層を含んだ三層積層シートを作製することができる。

可塑剤、改質用樹脂、及び加工助剤等のような従来の添加剤を組み込んでよい。共重合体が押出グレードのエチレン-ビニルアルコール共重合

タイヤのカーカス層及び遮断物質に必要な接着力を与える TPE又は従来のエラストマー又はこの両方のブレンドを使用して、表面層を作製することができる。有用なTPEの例としては、シェル・ケミカル社から“クラトン(Kraton)”の商標で販売されているスチレンブロック共重合体TPE、モンサント社から“サントブレン(Santoprene)”の商標で販売されているポリオレフィンTPE、及びデュポン社から“ハイトレル(Hytrel)”の商標で販売されているポリエステルTPEなどが挙げられる。

軟化を起こす程度の十分に高い温度に暴露されることのない用途の場合には、TPEの熱可塑性が保持される。しかしながら、本発明による気体遮断構造物がタイヤインナーライナーとして使用される場合、そしていずれにしても従来のエラストマーが使用される場合、エラストマー表面層中に適切な加硫剤を組み込まなければならない。この加硫剤は、タイヤインナーライナーに使用されているTPE表面層を従来のタイヤ製造プロセスに対してより適合し易くし、タイヤがキュアされる

ときにカーカスの内側層に対する接着性を向上させる。いずれにしても、重合体層用として上に挙げた非弾性物質の空気透過度は、加硫によって影響を受けない。

当然のことながら、カーボンブラック、粘着付与剤、可塑剤、及び表面層の物理的特性を改良するための他の公知の改質剤等のような強化用フィラーを、弾性表面層にさらに配合することができる。

積層構造物における隣接層間の結合は、積層構造物がいかなる方向に伸び率 100%まで引張延伸されたときでも、離層が防止できる程度に十分に強固であるのが好ましい。気体遮断フィルムと弾性表面層の物質との多くの組合わせにおける接着力の程度は、弾性ゴム物質もしくは非弾性層の重合体物質もしくはその両方を適切に配合することによって、又は層のどちらかもしくは両方を表面処理することによって高めることができる。

接着力の程度は、ブチルゴムや他のエラストマーに対するキュア用樹脂（例えば、シェネクタ

ディ・ケミカルズ Co. (ニューヨーク州シェネクタディ) から販売の "SP-1044" 及び "SP-1045" 樹脂) として使用されている熱反応性タイプのフェノール樹脂及び非反応性タイプの粘着性付与フェノール樹脂（例えば、シェネクタディ・ケミカルズ Co. から販売の "SP-1077"）も含めた適切なフェノール樹脂を、表面層の物質に組み込むことによって高めるのが好ましい。

層物質のいくつかの組合わせに関し、ゴム表面層と気体遮断フィルム物質の層との間の十分な接着力の程度は、当該層の間に接着剤層又は結合層を設けることによって得ることができる。PVDC遮断層とゴム表面層の組合わせの場合、結合層には、エチレンとエチルアクリレートもしくは他のアクリレート又はメタクリレートとの共重合体 (EEA樹脂) を使用することができる。結合層は、スチレン-イソブレン熱可塑性エラストマー又はスチレン-ブタジエン熱可塑性エラストマー又はこれらの水素化物と EEA樹脂とのブレンドであるのが好ましい。混合割合は、EEA が約 10~90%、好まし

くは約 25~75% である。最も好ましい EEA樹脂は約 70% のエチレンを含有した樹脂である。

EVCH 遮断層とゴム表面層の組合わせの場合、結合層には、スチレン-イソブレン熱可塑性エラストマー又はスチレン-ブタジエン熱可塑性エラストマー又はこれらの水素化物と無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンとのブレンドを使用することができる。混合割合は、グラフト化ポリプロピレンが約 5~95%、好ましくは 10~50% である。グラフト化ポリプロピレンの無水マレイン酸含量は、好ましくは約 0.05~5%、さらに好ましくは 0.1~4% である。

本発明の気体遮断構造物を使用して得られるタイヤの改良された特性を以下の実施例にて実証する。特に明記しない限り、部及びパーセントは重量基準である。

#### 実施例 1

A B C B A 配列積層体の 5 層シートを同時押出することによって、本発明の改良されたインナーライナーを作製した。層 A (表面層) は次のよう

な成分を含む。

ブロック共重合体 TPE <sup>1</sup>	100.0 部
ステアリン酸	1.0 部
ヒドロキノリン 酸化防止剤 <sup>2</sup>	1.0 部
酸化亜鉛	1.5 部
カーボンブラック N550	20.0 部
炭化水素樹脂 <sup>3</sup>	20.0 部
加硫促進剤 <sup>4</sup>	0.3 部
加硫剤 <sup>5</sup>	2.0 部
イオウ	0.3 部

<sup>1</sup> シェル・ケミカル社のクラトン 1117

<sup>2</sup> R.T. バンダービルト社のエイジ・ライト・レジジン D (Age Rite Resin D)

<sup>3</sup> ハーキュレス社のピッコペイル (Piccopale) 100

<sup>4</sup> モンサント社のサントキュア (Santocure)

<sup>5</sup> モンサント社のスルファサン (Sulfasan) R

バンバリーミキサー (Banbury mixer)、2 本ロールミル、及び他の補助装置を使用し、ゴム工業に標準的な方法に従って混合物を作製した。

層 B (結合層) は次のような成分を含む

水素化スチレン系ブロック TPE	60.0 部
EEA 樹脂 (ユニオン・カーバイド社の DPD-6169)	40.0 部

これら両成分のペレットを V-ブレンダー中で十分に混合した。

構成成分 C は押出グレードの PVDC 樹脂 (ダウ・ケミカル社からサララン (Saran) の登録商標で販売

されている]である。これら3つの構成成分を別々の押出機から5層フィードブロックに供給し、そこで成分AとBをそれぞれ2つの流れに分けた。次いで、通常のダイを通して層(このときにはまだそれぞれの個性を保持している)を押し出して5層複合シート(A, B, C, B, A)に成形し、冷却ロールでこれを冷却した。層の厚さは、フィードブロックに供給する個々の押出機の押出量を調節することによって制御した。得られた層の厚さは、A, B, C, B, 及びAに対してそれぞれ7ミル、1ミル、2ミル、1ミル、及び7ミルであった。

本シートは優れた空気遮断特性を有することが見出された。その空気透過量は1日大気当たり155cc/m<sup>2</sup>であり、これはクロロブチルゴムをベースとした60ミル厚さの代表的な市販インナーライナーの空気透過量(1日大気当たり194cc/m<sup>2</sup>)よりかなり少ない。本シートはゴム状であって伸張可能である。200%まで伸張し、次いで力を取り除いた後に、本シート試験体は実質的にその初期寸法に戻った。さらに重要なことには、このよう

な操作のあとにおいても、本シートの空気透過度は変化しなかった。走査電子顕微鏡を使用して試験体の断面を調べると、遮断層は折り畳まれて正弦波状の、あるいは“微細波形の”形状となっており、このときゴム層の内表面は遮断層の断面形に従っていて、積層構造物の一体性が保持されていることが明らかとなった。

標準的なタイヤ製造工程において、チューブなしの15インチ軽量トラック用タイヤのインナーライナーに対する直接的な代替物として本発明による積層体を使用した。本積層体はカーカス層に対して優れた粘着性を示し、タイヤ製造の全プロセスにわたって問題はなかった。得られたタイヤ(タイヤA)は、310kPa(45psig)の98%以上を一定温度(23℃)で2週間保持することによって、標準空気圧保持試験に合格した。標準規格のライナーを使用して作製された市販タイヤ(タイヤC)を対照標準として用いた。このタイヤCも、同じ2週間にわたって98%の圧力保持を示した。15インチ軽量トラック用タイヤ(タイヤA)に対する

本発明のインナーライナーシートの重量は0.43kg(0.95ポンド)であったが、従来の15インチ市販タイヤ(タイヤC)の標準ハロブチルインナーライナーの重量は1.35kg(2.97ポンド)であった。

シートを別々に伸び率200%まで機械的に伸張し、次いで力をゆるめることによってシートを変形して微細波形遮断層とし、これを使用して前述のようなタイヤ(タイヤB)を作製した。本タイヤは2週間にわたって45psig空気圧の99%を保持することが判明した。

#### 実施例2

A-C-A構造の3層積層シートからなる、本発明によるライナーを作製した。

層Aは以下の各成分を含有した表面層である。

ブロック共重合体 TPBI	100.0	部
ステアリン酸	1.5	部
エイジ・ライト・レジソ D	1.0	部
酸化亜鉛	1.5	部
カーボンブラック	25.0	部
ビッコペイル100 樹脂	15.0	部
フェノール樹脂、熱反応性 <sup>1</sup>	5.0	部
フェノール樹脂、非熱反応性 <sup>2</sup>	3.0	部
サントキュアー	0.3	部
スルファサン R	4.0	部
イオウ	0.3	部

<sup>1</sup> クラトン1117

<sup>2</sup> シェネクタディ・ケミカルズ社のシェネクタディ SP-1045

<sup>3</sup> シェネクタディ・ケミカルズ社のシェネクタディ SP-1077

バンバリー・ミキサー、2本ロールミル、及び他の補助装置を使用し、ゴム工業に標準的な方法に従って混合物を配合・作製した。

層C(遮断層)は、押出グレードのエチレン・ビニルアルコール(EVOH)共重合体樹脂(クラレ Co., Ltd. のEVAL-G)を、EVOH樹脂の重量を基準として4%のエチレングリコールでさらに変性して加工性を改良したものである。

3層フィードブロックを通して、別々の押出機からこれら2種の構成成分を同時押出した。構成成分Aを2つの流れに分けて、遮断層Cを挟み込んだ形の表面層を形成させた。その後、独立性を維持しつつ各層を一体にまとめ、所望のダイギャップ・クリアランスにて設定された通常のダイを通して押し出した。層の厚さは、個々の押出機の押出量を調節することによって制御した。得られた層の厚さは、A, C, 及びAに対してそれぞれ



0.229, 0.025, 及び0.229mm (9, 1, 及び9ミル)であつた。

本シートは優れた空気遮断特性を有することが見出された。本シートの空気透過量は65.5℃において1日大気当たり49.6cc/m<sup>2</sup>であり、プレミアムグレードの市販インナーライナー(厚さ0.140mm (55ミル)のハロブチルゴム)の1日当たり210.8cc/m<sup>2</sup>よりかなり低い。本シートのサンプルを伸び率150%まで伸張した。これは、タイヤ製造プロセス又はタイヤ使用期間中においてインナーライナーが耐えるべき伸び率をはるかに凌ぐ値である。応力を取り除くと、本シートは実質的にその初期寸法に戻った。空気透過量は65.5℃において1日大気当たり57.4cc/m<sup>2</sup>であることが判明し、従って本発明の物質をタイヤインナーライナーとして使用すると、優れた空気遮断特性が確実に得られることを示している。

### 実施例3

A-C-A 構造の3層積層シートからなる、実施例2の場合と類似のインナーライナーを製作した。

55ミル厚さのプレミアムグレードのハロブチルゴムインナーライナーに対する空気透過量(同一試験条件にて1日大気当たり210.8cc/m<sup>2</sup>)のわずか1/4である。13インチのチューブなしタイヤ用のハロブチルインナーライナーの重量は2.02ポンドであり、一方本発明による同サイズのインナーライナーの重量はわずか0.73ポンドであつて、重量が63.8%減少していることを示している。

本シートは、従来より使用されている13インチのチューブなし乗用車用タイヤのインナーライナーの代わりに直接使用することができた。得られたタイヤは、45psiの初期圧力の99%を2週間の試験期間にわたって保持することによって、標準空気圧保持試験に合格した。

多層同時押出法及びカレンダー圧延法を使用して上記実施例のインナーライナーを製造したが、これらの他にも適用可能な製造法がある。押出被覆法、積層法、及び多層シート構造物を製造するのに有効な他の方法も適用することができる。

層Aは表面層であり、以下のような成分を含有している。

ブロック共重合体 TPE <sup>(1)</sup>	100.0 部
ステアリン酸	1.5 部
エイジ・ライト・レジン D	1.0 部
酸化亜鉛	1.5 部
カーボンブラック	35.0 部
ビッコペイル100 樹脂	15.0 部
フェノール樹脂、熱反応性 <sup>(2)</sup>	5.0 部
フェノール樹脂、非熱反応性 <sup>(3)</sup>	3.0 部
サントキュアー	0.3 部
スルファサン R	3.0 部
イオウ	0.3 部

<sup>(1)</sup> クラトン1117

<sup>(2)</sup> シェネクタディ SP-1045

<sup>(3)</sup> シェネクタディ SP-1077

前述したような標準的方法に従つて、混合物を配合・作製した。

層C(遮断層)には、エチレン-ビニルアルコール(EVON)共重合体樹脂(クラレ Co.のEVAL-E)の厚さ0.8ミルの押出フィルムを使用した。

3-ロール・カレンダーで層Aを圧延して約12ミルの厚さにし、層Cの両面にこれを積層してA-C-A配列の3層積層シートを得た。

厚さ25ミルのシートの空気透過量は65.5℃において1日大気当たり51.3cc/m<sup>2</sup>であり、この値は

第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
B 32 B 27/28	1 0 2	6762-4F
27/30		C-8115-4F
B 60 C 5/14		7006-3D
// B 29 K 21:00		